

10/29/1 (Item 1 from file: 350)  
DIALOG(R)File 350:Derwent World Pat.  
(c) 1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002071007 WPI Acc No: 78-84080A/47  
XRAM Acc No: C78-A84080

Hydroxyalkyl-phenone cpds. - used as photosensitisers e.g. for UV  
curing printing inks and photopolymerisation

Patent Assignee: (MERE) MERCK PATENT GMBH Patent

Family:

CC Number	Kind	Date	Week	
BE 867137	A	781117		7847
(Basic)				
DE 2722264	A	781123		7848
NL 7805346	A	781121		7849
SE 7805579	A	781211		7901
DK 7802149	A	781211		7902
BR 7803068	A	790102		7904
JP 53144539	A	781215		7905
FR 2391183	A	790119		7908
DE 2759766	A	800320		8013
GB 1598592	A	810923		8139
GB 1598593	A	810923		8139
AT 7803530	A	820115		8206
US 4347111	A	820831		8237
DE 2722264	C	840628		8427
US 4477681	A	841016		8444
CH 644772	A	840831		8438
JP 85026403	B	850624		8529
IT 1102750	B	851007		8709
US 4721734	A	880126		8807
DE 2759766	C	880414		8815
CA 1233931	A	880308		8814
NL 187684	B	910716		9130

Priority Data (CC No Date): DE 2722264 (770517); DE 2808459 (780228); DE  
2759766 (770517)

Abstract (Basic): New hydroxyalkyl phenones of formula (I) are photosensitisers.

In (I), R1 is H, Cl, phenyl, 2-4 C dialkylamino, is not >18C alkyl or alkoxy; R2 is H, Cl, Br or 4C alkyl or alkoxy gp.; R3 and R4 are each H or is not >6C alkyl; R5 is H, or is not >4C alkyl or alkanoyl gp., and R6 is H or CH3. Not all the gps. R1-R6 may be H. Typical (I) is 1-(4'-isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanone-(1).

(I) are used, opt. together with known photosensitisers, in the photopolymerisation of unsatd. cpds., and esp. in UV hardening printing ink. (I) have good solubility in monomers and prepolymers eg of (meth)acrylic acid esters maleic acid esters, or styrene, and do not crystallise on storage. They have good storage stability in the dark and good photosensitising effect at a wave length of 250-500 (300-400) nm. They do not cause yellowing on curing.

(51)

Int. Cl. 2:

**C 07 C 49/82**

(19) **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 07 C 97/10

C 07 C 69/14

C 08 J 3/28

C 08 F 2/50

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DE 27 22 264 A 1**

(11)

# **Offenlegungsschrift 27 22 264**

(21)

Aktenzeichen:

P 27 22 264.6 42

(22)

Anmeldetag

17. 5. 77

(43)

Offenlegungstag:

23. 11. 78

(30)

Unionspriorität.

(12) (13) (31)

(54)

Bezeichnung.

Hydroxyalkylphenone und ihre Verwendung als Photosensibilisatoren

(71)

Anmelder:

Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt

(72)

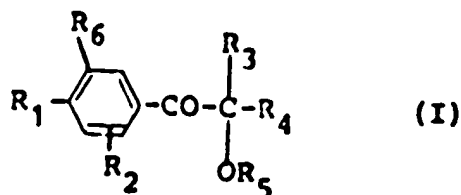
Erfinder:

Gehlhaus, Jürgen, Dr., 6148 Heppenheim; Kieser, Manfred, Dr.,  
6100 Darmstadt

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

**27 22 264 A 1**

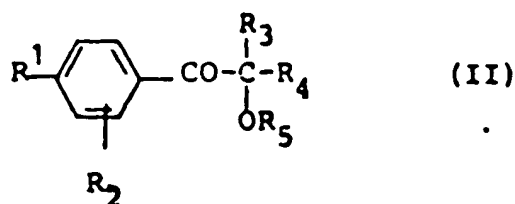
1. Verwendung eines substituierten Hydroxyalkylphenons der allgemeinen Formel (I)



worin

- $\text{R}_1$  Wasserstoff, Phenyl, Dialkylamino mit 2 - 4 C-Atomen oder Alkyl oder Alkoxy mit jeweils bis zu 18 C-Atomen,
  - $\text{R}_2$  Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils bis zu 4 C-Atomen
  - $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$ , die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff oder Alkyl mit bis zu 6 C-Atomen,
  - $\text{R}_5$  Wasserstoff, Alkyl oder Alkanoyl mit jeweils bis zu 4 C-Atomen, und
  - $\text{R}_6$  Wasserstoff oder Methyl bedeuten, mit der Maßgabe, daß nicht alle Reste  $\text{R}_1$  bis  $\text{R}_6$  gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, als Photosensibilisator.
2. Verwendung eines substituierten Hydroxyalkylphenons nach Anspruch 1 als Sensibilisator für die Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen.
  3. Verwendung eines substituierten Hydroxyalkylphenons nach Anspruch 1 als UV-Härter für Druckfarben.
  4. Verwendung eines substituierten Hydroxyalkylphenons nach Anspruch 1 im Gemisch mit mindestens einem weiteren substituierten Hydroxyalkylphenon der allgemeinen Formel (I) und/oder einer bekannten photosensibilisierenden Verbindung als Sensibilisator für Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen.

5.) Eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) 2722264



worin

- $\text{R}_1$  Wasserstoff, Phenyl, Dialkylamino mit 2 - 4 C-Atomen oder Alkyl oder Alkoxy mit jeweils bis zu 18 C-Atomen,
- $\text{R}_2$  Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils bis zu 4 C-Atomen
- $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  Alkyl mit bis zu 6 C-Atomen oder einer dieser Reste auch Wasserstoff, und
- $\text{R}_5$  Wasserstoff, Alkyl oder Alkanoyl mit jeweils bis zu 4 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, daß nicht  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  sowie  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  gleichzeitig Wasserstoffatome sind, daß nicht  $\text{R}_1$  Methyl, Methoxy oder Phenyl ist, wenn  $\text{R}_2$  Wasserstoff sowie  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  Wasserstoff und/oder Methyl sind, und daß nicht  $\text{R}_2$  Methyl ist, wenn  $\text{R}_1$  Wasserstoff sowie  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  Wasserstoff und/oder Methyl sind.

6. Eine Verbindung nach Anspruch 5 aus der Gruppe:

- 1-(4'-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);
- 1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);
- 1-(4'-Dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);
- 1-(4'-Dimethylaminophenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);
- 1-(4'-Methylphenyl)-2-hydroxy-2-äthyl-hexanon-(1);
- 1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-hydroxy-2-äthyl-hexanon-(1).

7. Eine Verbindung nach Anspruch 5 aus der Gruppe:
- 1-(3',4'-Dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);
  - 1-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);
  - 1-(3'-Chlor-4'-methoxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);
  - 1-(3'-Brom-4'-methoxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);
  - 1-(2',4'-Dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);
  - 1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-acetoxy-propanon-(1);
  - 1-(4'-Dodecylphenyl)-2-acetoxy-propanon-(1).

2722264

Hydroxyalkylphenone und ihre Verwendung  
als Photosensibilisatoren

Viele Reaktionen in der organischen Chemie werden durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht oder ultravioletter Strahlung (UV) beschleunigt oder überhaupt erst ermöglicht. Hierzu gehören beispielsweise Spaltungsreaktionen, z.B. in der Vitamin-D-Reihe, Umlagerungsreaktionen, z.B. cis-trans-Isomerisierungen, und Additionsreaktionen, z.B. von Maleinsäureanhydrid an Benzol. Die technisch wichtigsten derartigen Additionsreaktionen sind jedoch die photochemisch initiierten Polymerisationsreaktionen.

Bei allen dieser Reaktionen ist es erforderlich, daß mindestens ein Bestandteil des Reaktionsgemisches dazu befähigt ist, das eingestrahlte Licht oder UV zu absorbieren. Wenn dieser Bestandteil einer der Reaktionspartner ist, können die Reaktionen ohne weitere Zusätze einfach durch Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit Licht oder UV durchgeführt werden. Häufig ist jedoch kein Reaktionspartner dazu in der Lage, die photochemisch wirksame Strahlung in ausreichendem Maße zu absorbieren. In diesen Fällen werden vielfach Photosensibilisatoren genannte Substanzen eingesetzt, die zwar an der gewünschten Reaktion nicht teilnehmen, aber in der Lage sind, eingestrahltes Licht oder UV zu absorbieren und die dabei aufgenommene Energie auf einen der Reaktionspartner zu übertragen. Wesentliche Kriterien für die Auswahl solcher Sensibilisatoren sind unter anderem die Art der durchzuführenden Reaktion, das Verhältnis des Absorptionsspektrums des Sensibilisators zur spektralen Energieverteilung der verfügbaren Strahlenquelle, die Löslichkeit des Sensibilisators in der Reaktionsmischung sowie die Beeinflussung

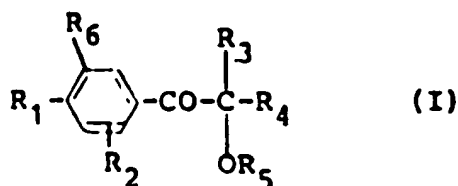
des Endprodukts durch darin verbliebene Reste des Sensibilisators und/oder der daraus während der photochemischen Reaktion entstandenen Produkte.

Als Sensibilisatoren für die Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen sind bisher hauptsächlich Benzophenonderivate, Benzoinäther, Benzilmonoacetale und  $\alpha$ -Halogenacetophenonderivate eingesetzt worden. Diese Substanzen besitzen jedoch verschiedene Nachteile, durch die ihre technische Anwendbarkeit deutlich eingeschränkt wird. Hierzu gehört insbesondere die Eigenschaft von mit Verbindungen aus diesen Gruppen versetzten Monomeren oder Prepolymeren, bereits ohne Bestrahlung - im Dunkeln - zu polymerisieren, d.h. viele Reaktionsgemische mit derartigen Sensibilisatoren besitzen nur eine geringe Dunkelstabilität. Andere Verbindungen aus diesen Klassen besitzen nur eine geringe chemische Stabilität; so werden beispielsweise manche Benzilmonoacetale schon von sehr geringen Wassermengen, z.B. durch die Luftfeuchtigkeit, in Benzil und Alkohol gespalten. Andere dieser bekannten Sensibilisatoren bewirken schließlich eine Vergilbung der mit ihnen hergestellten Polymerisate, die besonders bei gewöhnlich farblosen Kunststoffen oder insbesondere bei UV-gehärteten Druckfarben höchst unerwünscht ist. Für dieses zuletzt genannte Anwendungsgebiet spielt auch die oft geringe Löslichkeit der bekannten Sensibilisatoren in den Monomeren oder Prepolymeren eine wichtige Rolle. Da Druckfarben in der Regel beträchtliche Mengen farbiger Pigmente enthalten, die einen großen Teil der eingestrahlten Energie absorbieren, ohne daß er photochemisch wirksam wird, muß hier eine größere Menge Sensibilisator zugesetzt werden. Sie beträgt hier häufig 5 bis 10 Gewichtsprozent des Reaktionsgemisches, d.h. der Druckfarbe, während sonst in der Kunststoffindustrie in Abwesenheit färbender Zusätze oft 1 bis 2 Gewichtsprozent völlig ausreichend sind. Diese Konzentration läßt sich

2722264

- läßt sich zumeist auch mit den wenig löslichen bekannten Sensibilisatoren noch erreichen. Bei den in Druckfarben erforderlichen Konzentrationen kristallisieren die bekannten Sensibilisatoren häufig teilweise aus; abgesehen davon, daß die auskristallisierten Anteile nicht mehr sensibilisierend wirksam werden, beschädigen die entstandenen Kristallite auch noch nach einiger Zeit die aus relativ weichen Materialien bestehenden Druckplatten.
- 5
- 10 Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung von Photosensibilisatoren, insbesondere für die Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen, die im Gemisch mit den anderen Reaktionspartnern dunkellagerstabil sind, die selbst und durch ihre Folgeprodukte keine Vergilbung der Reaktionsprodukte verursachen und die in den üblicherweise einer Photopolymerisation unterworfenen Monomeren oder Prepolymeren eine möglichst hohe Löslichkeit besitzen. Darüberhinaus sollen sie im Wellenlängenbereich von 250 bis 500 nm, vorzugsweise zwischen
- 15
- 20 300 und 400 nm eine größtmögliche photosensibilisierende Wirksamkeit besitzen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die Bereitstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zur Verwendung als Photosensibilisatoren gelöst,





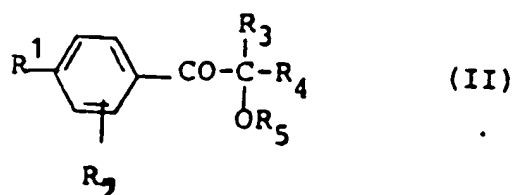
worin

- $R_1$  Wasserstoff, Phenyl, Dialkylamino mit 2-4 C-Atomen  
 oder Alkyl oder Alkoxy mit jeweils bis zu 18 C-Atomen,  
 $R_2$  Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl oder Alkoxy mit je-  
 5 weils bis zu 4 C-Atomen  
 $R_3$  und  $R_4$ , die gleich oder verschieden sein können,  
 Wasserstoff oder Alkyl mit bis zu 6 C-Atomen  
 $R_5$  Wasserstoff, Alkyl oder Alkanoyl mit jeweils bis zu  
 4 C-Atomen, und  
 10  $R_6$  Wasserstoff oder Methyl bedeuten, wobei jedoch nicht  
 alle Reste  $R_1$  bis  $R_6$  gleichzeitig Wasserstoffatome sind.

Es wurde gefunden, daß die Verbindungen der allgemeinen  
 Formel (I) eine gute photosensibilisierende Wirksamkeit  
 für Strahlung des Wellenlängenbereichs von 250 bis 500 nm  
 15 besitzen und in den meisten für Photopolymerisationen ein-  
 gesetzten Monomeren bzw. Prepolymeren, z.B. auf der Basis  
 von ungesättigten Estern wie Acrylsäureestern, Methacryl-  
 säureestern oder Maleinsäureestern, oder Styrol deutlich  
 besser löslich sind als die meisten bisher verwendeten  
 20 Sensibilisatoren. Die Lösungen der Photosensibilisatoren  
 der allgemeinen Formel (I) in diesen Monomeren und Prepoly-  
 meren besitzen darüberhinaus in der Regel eine bessere  
 Dunkellagerstabilität als beispielsweise analoge Lösungen  
 von Benzoinäthern. Schließlich wird bei Photopolymerisa-  
 25 tionen mit den Sensibilisatoren der allgemeinen Formel (I)  
 Vergilbung der Polymerisate nicht oder nur in wesentlich  
 geringem Ausmaß als mit den bisher gebräuchlichen Sensi-  
 bilisatoren beobachtet.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung der Ver-  
 30 bindungen der allgemeinen Formel (I) als Photosensibili-  
 satoren, insbesondere für Photopolymerisationen ungesättig-  
 ter Verbindungen sowie für die UV-Härtung von Druckfarben.

Gegenstand der Erfindung sind ferner die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (II),



worin

- 5  $\text{R}_1$  Wasserstoff, Phenyl, Dialkylamino mit 2-4 C-Atomen oder Alkyl oder Alkoxy mit jeweils bis zu 18 C-Atomen,
- $\text{R}_2$  Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils bis zu 4 C-Atomen
- $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  Alkyl mit bis zu 6 C-Atomen oder einer dieser Reste auch Wasserstoff, und
- 10  $\text{R}_5$  Wasserstoff, Alkyl oder Alkanoyl mit jeweils bis zu 4 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, daß nicht  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  sowie  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  gleichzeitig Wasserstoffatome sind, daß nicht  $\text{R}_1$  Methyl, Methoxy oder Phenyl ist, wenn  $\text{R}_2$  Wasserstoff sowie  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  Wasserstoff und/oder Methyl sind, und daß nicht  $\text{R}_2$  Methyl ist, wenn
- 15  $\text{R}_1$  Wasserstoff sowie  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  Wasserstoff und/oder Methyl sind.

Angesichts der gemeinsamen Strukturmerkmale der bisher gebräuchlichen Photosensibilisatoren, die in der Regel zwei gegebenenfalls substituierte Phenylkerne enthalten, deren aromatische Systeme über ein oder zwei Kohlenstoffatome kreuzkonjugiert sind, ist es überraschend, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxyalkylketone mit nur einem aromatischen Ring eine so gute Photosensibilisatorwirkung besitzen. Zwar sind auch Acetophenon und Derivate des Acetophenons bereits als Photosensibilisatoren, insbesondere für photochemische Cycloadditionen, vorgeschlagen und verwendet worden. Die mit Verbindungen aus dieser Klasse erhaltenen Ergebnisse, insbesondere die Quantenausbeuten der damit sensibilisierten photochemischen Reaktionen waren jedoch meistens deutlich schlechter als die zum Beispiel mit Benzophenon erhaltenen Resultate.

In der allgemeinen Formel (I) bedeutet der Rest  $R_1$  vorzugsweise Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 18 C-Atomen, Dialkylamino mit 2-4 C-Atomen oder Phenyl. Besonders bevorzugte Reste  $R_1$  sind Alkylgruppen mit bis zu 12 C-Atomen oder die Dimethylaminogruppe.

Der Rest  $R_2$  ist vorzugsweise Wasserstoff. Er kann aber auch ein Chlor- oder Bromatom oder eine Methyl- oder Methoxygruppe sein, die sich in der 2-Stellung, vorzugsweise jedoch in der 3-Stellung des Phenylkerns befindet.

Von den Resten  $R_3$  und  $R_4$  ist vorzugsweise nicht mehr als einer im Wasserstoffatom. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, in denen beide Reste  $R_3$  und  $R_4$  Alkylgruppen sind, die zusammen 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 C-Atome enthalten.

Der Rest  $R_5$  ist vorzugsweise Wasserstoff; wenn er ein Alkyl- oder Alkanoylrest ist, sind von diesen Methyl, Äthyl und Acetyl bevorzugt.

Der Rest  $R_6$  schließlich ist bevorzugt Wasserstoff; er ist nur dann eine Methylgruppe, wenn  $R_1$  Wasserstoff und  $R_2$  eine 2-Methylgruppe sind.

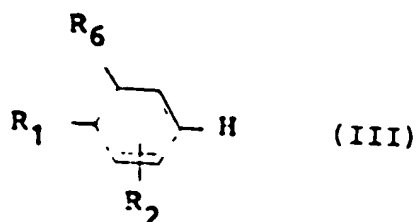
Dementsprechend werden erfindungsgemäß insbesondere diejenigen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Photosensibilisatoren verwendet, in denen mindestens einer der Reste  $R_1$  bis  $R_6$  eine der vorstehend genannten bevorzugten Bedeutungen hat. Einige bevorzugt erfindungsgemäß zu verwendende Gruppen von Verbindungen können durch die folgenden Teilformeln (Ia) bis (In) ausgedrückt werden, die der allgemeinen Formel (I) entsprechen und worin die nicht näher bezeichneten Reste die bei der allgemeinen Formel (I) angegebene Bedeutung besitzen, worin jedoch

	in (Ia)	$R_1$	Alkyl mit 1-12 C-Atomen bedeutet;
	in (Ib)	$R_1$	Alkyl mit 3-12 C-Atomen bedeutet;
25	in (Ic)	$R_1$	Dimethylamino bedeutet;
	in (Id)	$R_2$	Wasserstoff bedeutet;
	in (Ie)	$R_2$	3-Chlor-, 3-Brom-, 3-Methyl oder 3-Methoxy- bedeutet;
30	in (If)	$R_1$	Alkyl mit 1-4 C-Atomen bedeutet und
		$R_2$	eine der in (Ie) angegebenen Bedeutungen besitzt;
	in (Ig)	$R_3$ und $R_4$	Methylgruppen sind;
	in (Ih)	$R_3$	Äthyl und $R_4$ n-Butyl bedeutet;
	in (Ii)	$R_3$	Methyl und $R_4$ Äthyl bedeutet;

- in (Ij)  $R_5$  Wasserstoff bedeutet;  
 in (Ik)  $R_5$  Methyl, Äthyl oder Acetyl bedeutet;  
 in (Il)  $R_1$  Alkyl mit 3-12 C-Atomen und  $R_2$   
 und  $R_5$  Wasserstoff bedeuten;  
 5 in (Im)  $R_1$  Alkyl mit 3-12 C-Atomen,  $R_2$  Wasser-  
 stoff und  $R_3$  und  $R_4$  Methyl bedeuten;  
 in (In)  $R_1$  Alkyl mit 1-12 C-Atomen,  $R_2$  Wasser-  
 stoff,  $R_3$  Äthyl und  $R_4$  n-Butyl bedeuten;  
 in (Io)  $R_6$  Wasserstoff bedeutet;  
 10 in (Ip)  $R_1$  Wasserstoff,  $R_2$  2-Methyl und  $R_6$  Methyl  
 bedeuten.

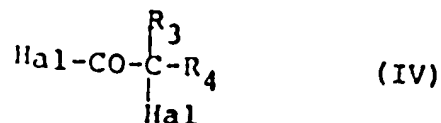
Die Herstellung einiger der erfindungsgemäß zu verwen-  
 denden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist in  
 Bull.Soc.Chim.France 1967, 1047-1052, J.Amer.Chem.Soc.  
 15 75 (1953), 5975-5978 und Zh.Obshch.Khim 34 (1964), 24-28  
 bekannt. Ihre hervorragende photosensibilisierende Wirk-  
 samkeit ist in diesen Literaturstellen jedoch weder be-  
 schrieben noch wird sie dadurch nahegelegt. Die neuen  
 Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können analog zu  
 20 den in den erwähnten Literaturstellen beschriebenen nach  
 Standardverfahren der organischen Chemie hergestellt  
 werden.

In einem bevorzugten Herstellungsverfahren wird ein  
 Benzolderivat der allgemeinen Formel (III)

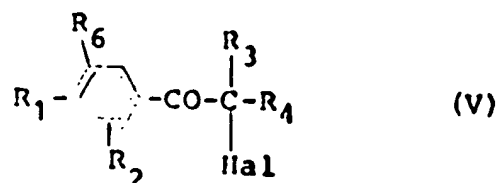


- 25 worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_6$  die vorstehend angegebene Bedeutung be-  
 sitzen, in Gegenwart einer Lewis-Säure, zum Beispiel Alu-  
 miniumchlorid, mit einem  $\alpha$ -Halogencarbonsäurechlorid der

allgemeinen Formel (IV)



5 worin  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen und Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom bedeutet, umgesetzt, und das so erhaltene  $\alpha$ -Halogenketon der allgemeinen Formel (V)



10 worin  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_6$  und Hal die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen, in an sich üblicher Weise zum Hydroxyalkylphenon der allgemeinen Formel (I) ( $\text{R}_5=\text{H}$ ) verseift. Wenn  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  Alkylgruppen sind, gelingt diese  
15 Verseifung durch einfaches Erwärmen des  $\alpha$ -Halogenketons (V) mit einer konzentrierten Lösung eines Alkalihydroxids in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel wie zum Beispiel Methanol, Äthanol, Isopropanol, Aceton oder Dimethylsulfoxid. Sind einer oder beide der Reste  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  Wasserstoff, so ist es in der Regel zweckmäßig, das  $\alpha$ -Halogenketon (V)

zunächst durch Reaktion mit einem Carbonsäuresalz, zum Beispiel Natriumacetat, in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel in ein Alkanoyloxyalkylphenon der allgemeinen Formel (I) ( $R_5$ =Alkanoyl) umzuwandeln und dieses

5 gewünschtenfalls durch Hydrolyse in Gegenwart einer schwach basischen Verbindung, zum Beispiel Natriumhydrogencarbonat, in das Hydroxyalkylphenon (I,  $R_5$ =H) zu überführen.

Alkanoyloxyalkylphenone der allgemeinen Formel (I) ( $R_5$ = Alkanoyl) können auch durch Acylierung der Hydroxyalkylphenone (I,  $R_5$ =H) mit geeigneten Carbonsäurederivaten, beispielsweise Carbonsäureanhydriden oder -halogeniden hergestellt werden.

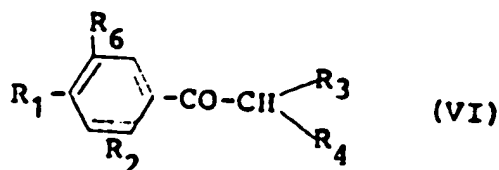
10

Die Alkoxyalkylphenone der allgemeinen Formel (I) ( $R_5$ = Alkyl) können beispielsweise durch Umsetzung der  $\alpha$ -Halogenketone (V) mit einem Alkoholat, zum Beispiel Natriumäthylat, in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel wie zum Beispiel Äthanol hergestellt werden.

15

Außer durch die Friedel-Crafts-Reaktion von (III) mit (IV) können die  $\alpha$ -Halogenketone (V) auch durch Halogenierung, vorzugsweise Chlorierung oder Bromierung eines Phenons der allgemeinen Formel (VI)

20

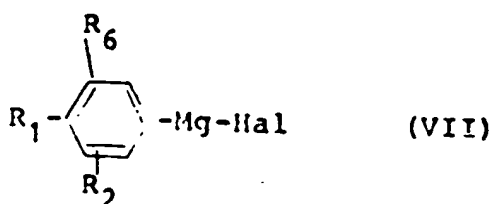


worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_6$  die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen, in an sich üblicher Weise hergestellt werden.

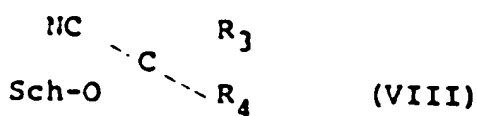
2722264

Dieses Verfahren wird bevorzugt dann angewendet, wenn das Phenon (VI) leicht zugänglich ist und bei der Halogenierung keine Nebenreaktionen, z.B. Halogenierung benzylständiger Kohlenstoffatome in  $R_1$ ,  $R_2$  und/oder  $R_6$  auftreten.

Weiterhin können die Hydroxyalkylphenone der allgemeinen Formel (I) hergestellt werden, indem eine Grignard-Verbindung der allgemeinen Formel (VII)



10 worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_6$  und Hal die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen, mit einem am Sauerstoff geschützten Cyanhydrin der allgemeinen Formel (VIII)



15 worin Sch-O- eine gegen Grignard-Verbindungen beständige geschützte Hydroxylgruppe, zum Beispiel eine Tetrahydropyranyläthergruppe bedeutet und  $R_3$  und  $R_4$  die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen, umgesetzt und anschließend das Reaktionsgemisch in an sich üblicher Weise in Gegenwart einer Säure hydrolysiert. Dieses Herstellungsverfahren



2722264

wird bevorzugt für die Synthese der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) angewandt, in denen  $R_1$  eine Di-alkylaminogruppe ist.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Photosensibilisatoren erfolgt in für derartige Produkte üblicher Weise. Zum Beispiel werden für die Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen in diesen Materialien, deren Prepolymeren oder Pre-Copolymeren 0,05 bis 15 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 12 Gew.% einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (I), gegebenenfalls zusammen mit anderen, bereits bekannten Photosensibilisatoren gelöst und diese Lösungen mit Licht oder UV-Strahlung des Wellenlängenbereichs von 250 bis 500 nm, vorzugsweise 300 bis 400 nm bestrahlt. Als ungesättigte Verbindungen, die mit den erfindungsgemäßen Sensibilisatoren photopolymerisiert werden können, kommen alle diejenigen infrage, deren C=C-Doppelbindungen durch zum Beispiel Halogenatome, Carbonyl-, Cyano-, Carboxy-, Ester-, Amid-, Äther- oder Arylgruppen oder durch konjugierte weitere Doppel- oder Dreifachbindungen aktiviert sind. Beispiele für solche Verbindungen sind Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylsäuremethylester, Acrylnitril, Hydroxyäthylacrylat, Cyclohexylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyäthylmethacrylat, Benzylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Phenyl-oxy-äthylacrylat, niederes Alkoxyäthoxyacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol, Vinylacetat, Styrol, Divinylbenzol, und substituierte Styrole. Auch mehrfach ungesättigte Verbindungen wie Trimethylolpropandiacrylat, propoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat und -dimethacrylat und 1,6-Hexandiol-diacrylat und Pentaerythrittriacrylat können mit den Sensibilisatoren nach der Erfindung photopolymerisiert werden. Als Prepolymere und Pre-Copolymere

2722264

kommen beispielsweise ungesättigte Polyester, Acrylmaterialien, Epoxymaterialien, Urethane, Silikone, Aminpolyamid-Harze und insbesondere acrylierte Harze wie acryliertes Silikonöl, acrylierter Polyester, acrylierte Urethane, acrylierte Polyamide, acryliertes Sojabohnenöl, acryliertes Epoxyharz und acryliertes Acrylharz infrage.

Die photopolymerisierbaren Verbindungen oder Gemische können durch den Zusatz bekannter Inhibitoren in den üblichen Mengen stabilisiert sein, ohne daß dadurch die Sensibilisatorwirkung der erfindungsgemäßen Photosensibilisatoren nennenswert beeinträchtigt wird. Weiterhin können sie Pigmente oder Farbstoffe, wie sie in photochemisch aushärtenden Druckfarben gebräuchlich sind, enthalten. In diesem Fall wird die Sensibilisatormenge höher gewählt, beispielsweise 6 bis 12 Gew.%, während für farblose photopolymerisierbare Produkte 0,1 bis 3 Gew.% in den meisten Fällen voll ausreichen. Als gegebenenfalls zusammen mit den erfindungsgemäßen Sensibilisatoren verwendbare bekannte Photosensibilisatoren kommen beispielsweise Michlers Keton (4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon), 4,4'-Bis(diäthylamino)benzophenon, p-Dimethylaminobenzaldehyd, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzil, p-Dimethylaminobenzophenon, p-Dimethylaminobenzoin, p-Dimethylaminobenzil, N-substituierte 9-Acridanone, die in der US-PS 36 61 588 beschriebenen Amino-(oder Phenyl-)carbonylverbindungen, die in der US-PS 35 52 973 beschriebenen p-Aminophenylcarbonylverbindungen, Acetophenon, Propiophenon, Xanthon, Benzaldehyd, Benzophenon, p-Chlorbenzophenon, Biacetyl, Benzil, Fluoren, 3-Nitro-4-chlorbenzophenon-2-carbonsäure, Phenanthrenchinon, Benzoin und Alkyläther des Benzoins, 2-Chlorthioxanthon, 10-Thioxanthenon, 1-Phenyl-1,2-propandionoxim und die Ester und Äther desselben, Isatin, Anthron, Hydroxypropylbenzoat,

2722264

5 Benzoylbenzoatacrylat, 2,4-Dimethylbenzophenon, Benzoyl-  
biphenyl, Acenaphthenchinon oder Dibenzosuberone in-  
frage. Als Strahlenquellen für die Durchführung der Photo-  
polymerisation können Sonnenlicht oder künstliche Strahler  
verwendet werden. Vorteilhaft sind Quecksilberdampf-Hoch-  
oder Niederdrucklampen, Xenon- und Wolframlampen; Laser-  
Lichtquellen können jedoch ebenfalls eingesetzt werden.

10 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern,  
ohne sie zu beschränken. In diesen Beispielen sind Tempe-  
raturen in Grad Celsius angegeben; Konzentrations- und  
Prozentangaben sind, soweit nichts Anderes angegeben ist,  
auf das Gewicht bezogen; Druckangaben bei Siedepunkten  
sind in Torr.

15 Beispiele 1 bis 6 betreffen die Herstellung der erfindungs-  
gemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen  
Formel (I):

2722264

## Beispiel 1

In eine Suspension von 665 g Aluminiumchlorid in 2000 ml 1,2-Dichloräthan werden bei 0° 740 g -Chlorisobutyrylchlorid (hergestellt durch Chlorierung von Isobutyrylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen Chlorsulfonsäure und Cloranil) eingetragen. Zu diesem Gemisch werden unter kräftigem Rühren bei 0 bis 5° 1230 g handelsübliches technisches Dodecylbenzol (Marlican<sup>(R)</sup> der Chemischen Werke Hüls AG, Marl) getropft. Nach beendetem Zutropfen wird das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur noch 45 Minuten gerührt und anschließend in ein Gemisch von 1000 g Eis und 400 ml konzentrierter Salzsäure eingerührt. Die organische Schicht wird abgetrennt, zweimal mit je 300 ml verdünnter Salzsäure gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende 1-(4'-Dodecylphenyl)-2-chlor-2-methyl-propanon-(1) wird unter Rühren und leichtem Erwärmen in 2000 ml Isopropylalkohol gelöst. Diese Lösung wird mit 550 ml 32%iger wässriger Natronlauge unter Rühren 1 1/2 Stunden zum Sieden erhitzt und anschließend in 2000 ml Wasser gegossen. Das wässrige Reaktionsgemisch wird mit 1000 ml Toluol extrahiert, der Extrakt mit 1000 ml 10%iger wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende 1-(4'-Dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1) wird unter vermindertem Druck destilliert; Kp.<sub>0,01</sub> 180 - 183°.

Analog werden hergestellt:

- 1-(4'-Hexylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
- 1-(4'-Octylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
- 30 1-(4'-Nonylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
- 1-(4'-Hexadecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
- 1-(4'-Octadecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),

- 2722264
- 1-(4'-Hexyloxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
  - 1-(4'-Octyloxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
  - 1-(4'-Dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-äthyl-hexanon-(1),
  - 1-(4'-Dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-butanon-(1).

## 5 Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wird mit 133 g Aluminiumchlorid in 500 ml Dichloräthan aus 141 g  $\alpha$ -Chlorisobutyrylchlorid und 92 g Toluol 1-(4'-Methylphenyl)-2-chlor-2-methyl-propanon-(1) hergestellt und das Rohprodukt in 500 ml

10 wasserfreiem Methanol gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung von 54 g Natriummethylat in 1500 ml Methanol zuge-  
getropft, das Reaktionsgemisch auf 60° erwärmt und dann 16 Stunden stehengelassen. Anschließend wird das ausge-  
fallene Natriumchlorid abfiltriert und das Filtrat ein-  
15 gedampft. Das zurückbleibende 1-(4'-Methylphenyl)-2-methoxy-2-methyl-propanon wird unter vermindertem Druck destilliert; es werden 98,4 g mit Kp.<sub>0,03</sub> 75 - 77° erhalten.

Analog werden hergestellt:

- 20 1-(4'-Methylphenyl)-2-äthoxy-2-methyl-propanon-(1),
- 1-(4'-Methylphenyl)-2-butoxy-2-methyl-propanon-(1),
- 1-(4'-Isopropylphenyl)-2-äthoxy-2-methyl-propanon-(1),
- 1-(4'-Pentylphenyl)-2-methoxy-2-methyl-propanon-(1),
- 1-(4'-Methylphenyl)-2-methoxy-2-äthyl-hexanon-(1),
- 25 1-(4'-Dodecylphenyl)-2-äthoxy-2-methyl-propanon-(1).

2722264

### Beispiel 3

Analog Beispiel 1 werden mit 335 g Aluminiumchlorid in 1000 ml Dichloräthan aus 300 g Toluol und 455 g  $\alpha$ -Chlorpropionylchlorid 550 g 1-(4'-Methylphenyl)-2-chlorpropanon-(1) hergestellt. Das Rohmaterial wird in 3000 ml Äthanol gelöst und mit 392 g wasserfreiem Kaliumacetat 15 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand in 2500 ml Diäthyläther aufgenommen und 10 filtriert. Das Filtrat wird eingedampft und das zurückbleibende 1-(4'-Methylphenyl)-2-acetoxypropanon-(1) unter vermindertem Druck destilliert; Ausbeute: 364 g,  $Kp_{0,3}$  115 - 122°.

Analog werden hergestellt:

15 4-tert. Butyl- $\alpha$ -acetoxy-acetophenon,  $Kp_{0,3}$  140 - 143°;  
1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-acetoxy-2-methylpropanon-(1),  
 $Kp_{0,3}$  144 - 148°.

### Beispiel 4

Eine Lösung von 371 g 1-(4'-Methylphenyl)-2-acetoxypropanon-(1) in 3000 ml Isopropylalkohol wird mit einer 20 Lösung von 151 g Natriumhydrogencarbonat in 1200 ml Wasser versetzt und die Mischung 15 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in 25 500 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 300 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft.

2722264

Das zurückbleibende 1-(4'-Methylphenyl)-2-hydroxy-propanon-(1) wird unter vermindertem Druck destilliert; Ausbeute: 224 g,  $Kp_{0,3}$  85 - 90°.

Analog werden hergestellt:

- 5 1-(3',4'-Dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),  
 $Kp_{0,6}$  88 - 90°;  
 1-(4'-Methoxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),  
 $Kp_{0,1}$  125 - 129°;  
 10 1-(4'-Biphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),  
 $F.$  85°;  
 1-(4'-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-butanon-(1),  
 1-(4'-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-propanon-(1),  
 1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-hydroxy-propanon-(1),  
 1-(4'-Nonylphenyl)-2-hydroxy-hexanon-(1).

# 15 Beispiel 5

- Zu einer Lösung von 0,1 Mol Acetoncyanhydrin-tetrahydro-pyranyläther in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird im Lauf von 40 Minuten unter Rühren eine Lösung von 0,075 Mol 4-Dimethyl-aminophenyl-magnesiumbromid in 100 ml  
 20 wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft und das Reaktionsgemisch noch 1,5 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend werden 100 ml 10%ige wässrige Schwefelsäure zugesetzt, das Gemisch noch einmal kurz zum Sieden erhitzt und dann mit 10%iger wässriger Natronlauge auf einen pH-Wert von  
 25 etwa 10 eingestellt. Das schwach alkalische Reaktionsgemisch wird dreimal mit je 150 ml Diäthyläther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherextrakte werden mit 100 ml Wasser ausgewaschen, filtriert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers bleiben 12 g

2722264

1-(4'-Dimethylaminophenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),  
die aus Äthanol umkristallisiert werden; F. 115°.

Analog werden hergestellt:

- 1-(4'-Diäthylaminophenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
- 5 1-(4'-Äthoxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
- 1-(4'-Butyloxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
- 1-(4'-Dimethylaminophenyl)-2-hydroxy-2-methyl-butanon-(1),
- 1-(4'-Dimethylaminophenyl)-2-hydroxy-2-äthyl-butanon-(1).

#### Beispiel 6

- 10 a) Zu einer Suspension von 1038 wasserfreiem Aluminium-  
chlorid in 3000 ml Dichloräthan werden bei 5-10° un-  
ter Eiskühlung zunächst 750 g Isobutyrylchlorid und  
danach 900 g tert. Butylbenzol getropft. Das Reaktions-  
gemisch wird noch 1 Stunde bei 6° und dann 15 Stunden  
15 bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend wird  
langsam in eine Lösung von 600 ml konzentrierter Salz-  
säure in 2400 ml Eiswasser eingerührt, die organische  
Phase abgetrennt und die wässrige Lösung mit 600 ml  
Dichloräthan einmal ausgewaschen. Die vereinigten  
20 organischen Phasen werden je einmal mit je 500 ml  
5%iger Salzsäure und Wasser gewaschen, über Calcium-  
chlorid getrocknet und eingedampft. Das zurückblei-  
bende 1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-methyl-propanon-(1)  
wird unter vermindertem Druck destilliert; Ausbeute:  
25 1085 g, Kp.<sub>0,1</sub> 98 - 102°.
- b) In eine Lösung von 1007 g 1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-  
methyl-propanon-(1) in 3000 ml Methanol werden in Ge-  
genwart von 2 ml konzentrierter Salzsäure und 2 g  
Jod bei 50° unter Rühren im Lauf von 1,5 Stunden



2722264

550 g Chlor eingeleitet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch noch 30 Minuten bei 50° gerührt und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird in 1000 ml Toluol aufgenommen und mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und wässriger Natriumthiosulfatlösung neutral und chlorfrei gewaschen. Anschließend wird das Toluol abdestilliert und das zurückbleibende rohe 1-(4'-tert.-Butylphenyl)-2-chlor-2-methyl-propanon-(1) in 2000 ml Isopropylalkohol gelöst. Zu dieser Lösung werden 420 ml 32%ige wässrige Natronlauge gegeben und das Reaktionsgemisch 1,5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 1000 ml Toluol ausgeschüttelt, der Toluolextrakt mit 1000 ml 10%iger wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende 1-(4'-tert.-Butylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1) wird unter vermindertem Druck destilliert; Ausbeute: 839 g, Kp.<sub>0,1</sub> 132 - 135°.

20 Analog werden hergestellt:

1-(4'-Methylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),  
Kp.<sub>0,5</sub> 120 - 122°;  
1-(4'-Äthylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),  
1-(4'-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),  
25 Kp.<sub>0,4</sub> 108 - 109°;  
1-(3'-Chlor-4'-methoxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),  
F. 92 - 93°;  
1-(3'-Brom-4'-methoxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),  
F. 104 - 106°;  
30 1-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),  
Kp.<sub>0,7</sub> 130 - 135°;  
1-(2',5'-Dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);

2722264

- 1-(2',4'-Dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),  
1-(4'-Methylphenyl)-2-hydroxy-2-äthyl-hexanon-(1),  
Kp. 0,3 155 - 158°;  
1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-hydroxy-2-äthyl-hexanon-(1),  
5 Kp. 0,2 162 - 166°;  
1-(4'-Isopentylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),  
1-(4'-Methylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-butanon-(1),  
1-(4'-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-butanon-(1),  
1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-butanon-(1),  
10 1-(3', 4'-Dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-butanon-(1).

Die folgenden Beispiele 7 bis 12 betreffen die Verwendung der erfindungsgemäßen Photosensibilisatoren bei der Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen.

#### Beispiel 7

- 5 Je 20 g eines handelsüblichen Gießharzes auf der Basis von teilweise polymerisiertem Methylmethacrylat und Allylmethacrylat (Plexit<sup>(R)</sup> MU 51 der Firma Röhm GmbH, Darmstadt) werden mit jeweils 0,4 g eines erfindungsgemäßen Sensibilisators bzw. eines handelsüblichen Vergleichsprodukts ver-
- 10 setzt. Nach vollständiger Auflösung des Sensibilisators und gleichmäßiger Durchmischung werden die Proben in verschlossenen Glasflaschen bei 60° im Dunkeln gelagert. In regelmäßigen Zeitabständen werden die Proben auf beginnende Gelierung geprüft. Die in der folgenden Tabelle zusammen-
- 15 gestellten Ergebnisse sind ein Maß für die Dunkellagerstabilität von photopolymerisierbaren Mischungen unter Verwendung der verschiedenen Sensibilisatoren.

Tabelle B 7

20	Versuch Nr.	Sensibilisator	Dunkellagerstabi- lität / Tage 7
	1	1,2-Diphenyl-2,2- dimethoxy-äthanon- (1)	4
25	2	Benzoinbutyläther	0,5
	3	1-(4'-Dodecylphe- nyl)-2-hydroxy-2-me- thyl-propanon-(1)	5

- 30 Die Ergebnisse zeigen, daß photopolymerisierbare Mischungen mit dem erfindungsgemäßen Sensibilisator (Versuch 3) eine deutlich bessere Dunkellagerstabilität besitzen als die

Mischungen mit den bekannten Sensibilisatoren (Versuche 1 und 2).

### Beispiel 8

5 Analog Beispiel 7 wird die Dunkellagerstabilität photopolymerisierbarer Mischungen aus je 20 g eines handelsüblichen Gießharzes auf der Basis von ungesättigten Polyester-  
 10 und Styrol (Palatal P 70 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen) und je 0,4 g eines erfindungsgemäßen und zweier bekannter Sensibilisatoren bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle B 8 zusammengestellt:

Tabelle B 8

Versuch Nr.	Sensibilisator	Dunkellagerstabilität [Tage]
15 1	1,2-Diphenyl-2,2-dimethoxyäthanon-(1)	7
2	Benzoinbutyläther	8
3	1-(4'-Dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1)	12

20 Auch die Ergebnisse beweisen die überlegenen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Sensibilisators.

### Beispiel 9

25 Je 50 g eines handelsüblichen Gießharzes auf der Basis von teilweise polymerisiertem Methylmethacrylat und Allylmethacrylat (Plexit<sup>(R)</sup> MU 51 der Firma Röhm GmbH, Darmstadt) werden mit jeweils 1,25 g 1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1) bzw. Benzoinbutyläther als Sensibili-

- sator versetzt und auf Glasplatten zu 250  $\mu$ m dicken Schichten ausgestrichen. Sofort nach dem Ausstreichen werden die Schichten aus 11 cm Entfernung mit einer Quecksilberdampflampe 30 Sekunden lang bestrahlt. Aus beiden Materialien
- 5 wird eine harte Schicht mit nicht klebriger Oberfläche gebildet, die bei Verwendung des erfindungsgemäßen Sensibilisators farblos klar ist, bei Verwendung des bekannten Benzoinäthers dagegen eine deutlich gelbliche Färbung besitzt.

#### Beispiel 10

- 10 Eine Lösung von 0,2 g 1-(4'-Methylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1) in 10 g Trimethylolpropantriacrylat wird auf einer Glasplatte zu einer 50  $\mu$ m dicken Schicht ausgestrichen und wie in Beispiel 9 bestrahlt. Es wird ein har-
- 15 ter, farbloser, glasklarer und hochglänzender Überzug erhalten.

#### Beispiel 11

- Eine Lösung von 0,1 g 1-(2', 5'-Dimethylphenyl)-2-methoxy-2-methylpropanon-(1) und 0,1 g Benzoinbutyläther in 10 g Trimethylolpropantriacrylat wird mit einer Gummiwalze
- 20 etwa 100  $\mu$ m dick auf weißes Zeichenpapier aufgetragen. Nach Bestrahlung wie in Beispiel 9 entsteht eine farblose, glänzende Beschichtung.

#### Beispiel 12

- In einer Lösung von 0,8 g 1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1) und 0,8 g 1-(4'-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1) in 16,4 g Pentaerythritol-
- 25 triacrylat werden 2,0 g blaues Kupfer-phthalocyanin-pigment gleichmäßig dispergiert. Mit dieser Dispersion wird ein

gerastertes Klischee eingefärbt und weißes Papier damit bedruckt. Die nach dem Druckvorgang klebrige Druckoberfläche wird anschließend 20 Sekunden lang aus 11 cm Entfernung mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Es

5 wird ein klebfreier, wischfester Druck erhalten.

4/29/1 (Item 1 from file: 350)  
DIALOG(R)File 350:Derwent World Pat.  
(c) 1996 Derwent Info Ltd. All rts.  
reserv.

001589027 WPI Acc No: 76-23425X/13  
XRAM Acc No: C76-X23425

Photosensitized photocuring resin compsn - contg unsatd polyester,  
polymerisable monomer, hydroxy-ketone cpd and uracil type cpd  
Patent Assignee: (ASAH) ASAHI CHEMICAL IND KK  
Patent Family:

CC Number Kind Date Week

JP 51017802 A 760213 7613 (Basic)

Priority Data (CC No Date): JP 7488980 (740805)

Abstract (Basic): To a photocurable compsn. mainly compose of unsatd.  
polyester and monomer capable of polymerizing by addition reaction  
(e.g. styrene), is added a photosensitizer system consisting of  
hydroxyketone type cpd. of formula (I) (e.g. benzoin) and uracil type cpd of  
formula (II) or (III) (e.g. 5-methyluracil): (where R1 and R3 are each alkyl,  
aryl, aryl having substituent(s) on the nucleus, aralkyl, or aralkyl having  
substituent(s) on the nucleus; R2 is H, alkyl, aryl or aralkyl, each of X and Y  
is O or S; R4 is H, alkyl, aryl, or aryl having substituent(s) on the nucleus;  
and R5 is H, alkyl, aryl, aryl having substituent(s) on the nucleus, halogen,  
-SH, -SO3H, or -SO3NA). The photocurable resin compsn. having improved  
photocuring activity can be used for relief printing, decalcomania printing,  
photoresist techniques, etc.

4/29/96 (Item 1 from file: 350)  
DIALOG(R) File 350:Derwent World Pat.  
(c) 1996 Derwent Info Ltd. All rts.  
reserv.

001589027 WPI Acc No: 76-23425X/13  
XRAM Acc No: C76-X23425

Photosensitized photocuring resin compsn - contg unsatd polyester,  
polymerisable monomer, hydroxy-ketone cpd and uracil type cpd  
Patent Assignee: (ASAH ) ASAHI CHEMICAL IND KK  
Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
JP 51017802	A	760213	7613 (Basic)

Priority Data (CC No Date): JP 7488980 (740805)

Abstract (Basic): To a photocurable compsn. mainly compose of unsatd.  
polyester and monomer capable of polymerizing by addition reaction  
(e.g. styrene), is added a photosensitizer system consisting of  
hydroxyketone type cpd. of formula (I) (e.g. benzoin) and uracil type cpd of  
formula (II) or (III) (e.g. 5-methyluracil): (where R1 and R3 are each alkyl,  
aryl, aryl having substituent(s) on the nucleus, aralkyl, or aralkyl having  
substituent(s) on the nucleus; R2 is H, alkyl, aryl or aralkyl, each of X and Y  
is O or S; R4 is H, alkyl, aryl, or aryl having substituent(s) on the nucleus;  
and R5 is H, alkyl, aryl, aryl having substituent(s) on the nucleus, halogen,  
-SH, -SO3H, or -SO3NA). The photocurable resin compsn. having improved  
photocuring activity can be used for relief printing, decalomania printing,  
photoresist techniques, etc.





特 許 願 (3)

昭和49年8月5日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1 発明の名称

増感された光硬化性組成物

2 発明者

静岡県富士市設島2番地の1

旭化成工業株式会社内

3 特許出願人

530-00

大阪市北区堂島浜通1丁目25番地ノ1

(003)旭化成工業株式会社

取締役社長 宮 崎 雄

4 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1通
- (2) 図 面 写 本 1通

但 上記に關する書類送付等一切の郵便手配は下記に記す郵便局  
〒100 東京都千代田区有明町1-12  
旭化成工業株式会社 特許部  
電話572-7011



明 細 書

1. 発明の名称

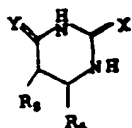
増感された光硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

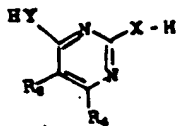
不飽和ポリエステルと付加重合性単量体とを主体とする光硬化性組成物に増感剤として、一般式



(式中の  $R_1$  と  $R_3$  はそれぞれアルキル基、アリール基、換置換アリール基、アラルキル基または換置換アラルキル基であり、 $R_2$  は水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基である)で表わされる化合物と一般式1



または



(式中の Y と X は酸素原子または硫黄原子、 $R_1$  は水素原子、アルキル基、アリール基または換置

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 51-17802

④公開日 昭51.(1976)2.13

②特願昭 49-58980

②出願日 昭49.(1974)8.5

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号 6892 40

7265 46

6906 46

7333 40

⑤日本分類

116 A415

103 B1

250C3

250A29

⑤Int.Cl<sup>2</sup>

G03F 7/02

G03C 1/68

C08L 67/00

C08K 5/16

換アリール基であり、 $R_4$ は水素原子、アルキル基、アリール基、換置換アリール基、ハロゲン原子、SH基、SO<sub>2</sub>H基またはSO<sub>2</sub>Na基であり、 $R_5$ と $R_6$ は入替つてもよい。)で表わされる化合物の組合せ系を添加してなる増感された光硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

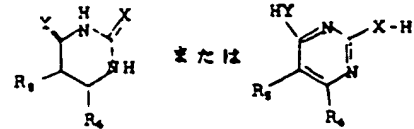
本発明は、特定の増感剤の組合せ系を添加したことにより、光硬化速度の改良された光硬化性不飽和ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

光硬化を利用した感光性樹脂組成物は、凸版用レリーフ像用、転写像用、フォトレジスト用として広く用いられているが、それぞれの分野における利用目的に応じて、硬化速度を制御しうる組成物が求められている。

不飽和ジカルボン酸、飽和ジカルボン酸及びジオールの組合せ系を重合させて得られる不飽和ポリエステルにアクリル酸またはそのエステルのような付加重合性単量体を加えたものが、光硬化型感光性樹脂として有用な事はすでに知られている。

またこの種の感光性樹脂の増感剤として、ベン

基、アリール基またはアラルキル基である)で表わされる化合物と一般式

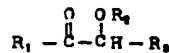


(式中のYとXは酸素原子または硫黄原子、R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基または核置換アリール基であり、R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、核置換アリール基、ハロゲン原子、SH基、SO<sub>2</sub>H基またはSO<sub>2</sub>Na基であり、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>は入替つてもよい)で表わされる化合物の組合せ系を添加してなる増感された光硬化性組成物を提供するものである。

本発明において用いられる不飽和ポリエステルは、α、β-不飽和ジカルボン酸、飽和カルボン酸および多価アルコールから誘導されるもので、従来感光性樹脂の成分として慣用されている不飽和ポリエステルである。この不飽和ポリエステル

ゾイン、ベンゾインエーテルのようなヒドロキシケトンやその誘導体があることも公知である。しかしながら、これらの増感剤を添加しても使用目的によつてはまだ十分な硬化速度が得られていない。本発明者らは、この種の感光性樹脂の増感効果の向上について種々研究した結果、ヒドロキシケトン類またはそのエーテル誘導体と4,5の位置を水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、核置換アリール基またはSH基、SO<sub>2</sub>Na基、SO<sub>2</sub>H基でしめるウラシル、またはチオウラシル化合物との組合せが、非常に有効であることを見出し、本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明は、不飽和ポリエステルと付加重合性単量体とを主体とする光硬化性組成物に、増感剤として、一般式

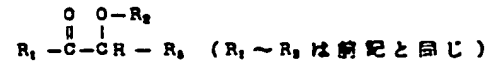


(式中のR<sub>1</sub>とR<sub>3</sub>はそれぞれアルキル基、アリール基、核置換アリール基、アラルキル基または核置換アラルキル基であり、R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル

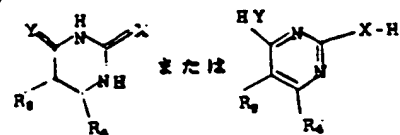
中のジカルボン酸成分としては、たとえば、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、クロロマレイン酸、クロトロン酸、無水クロトロン酸、イタコン酸、ムコン酸をあげることができるし、多価アルコール成分としては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、グリセリン、ペンタエリトリット、ソルビット等のジオールまたはポリオール、それらの低分子誘導エステルやグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルなどのポリエポキシ化合物をあげることができる。さらにこれらの成分から誘導される不飽和ポリエステルを硬化するために併用される飽和ジカルボン酸成分としては、たとえば、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸およびそれらのエステル、ハロゲン化物、無水物をあげることができる。

本発明において用いられる付加重合しうる単量体の例としては、スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、アクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、酢酸ビニル、アクリル酸およびそのエステル、アクリロニトリル、トリエチレングリコールメタアクリレートなどビニル基あるいはα置換またはβ置換ビニル基をもつ化合物をあげることができる。

本発明で使用する増感剤は、一般式



で表わされる化合物(以下A成分という)と、一般式



(X, Y, R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>は前記と同じ)

で表わされる化合物(以下B成分という)との組合せ系であるが、このA成分の例としては、ベン

ジイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン- $\alpha$ -プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトイン、アセトインメチルエーテル、アセトインイソプロピルエーテル、ブチロイン、ヒパロイン、ヒパロインエチルエーテル、 $\alpha$ -フェノキシプロピオフェノン、 $\alpha$ -フェノキシ- $\alpha$ -フェニルアセトンをあげることができ、B成分の例としては、5-メチルウラシル、5-エチルウラシル、4-メチルウラシル、5-メチルウラシル、2,6-ジオキシ-4,5-ジエチルピリミジンジオール、5-クロルウラシル、5-プロモウラシル、5-チオウラシル、5-スルフォニツクウラシル、2-4-オウラシル、4-メチル-2-チオウラシル等を例としてあげることができる。

光硬化性樹脂組成物としては、不飽和ポリエステル100重量部に対し、架橋性単量体10～400重量部からなり、ベンゾイン又はその誘導体は、不飽和ポリエステルと架橋性単量体合計重量に対して0.1～10重量%配合される。

のようにして得た不飽和ポリエステル100重量部にアクリルアミド10重量部、ステレン5重量部およびメタアクリル酸5重量部を加え、更にベンゾインイソプロピルエーテル2重量部、表-1に示すウラシル誘導体を各2重量部添加混合する。暗所に一昼夜保存したのち、2mm厚のゴムスペーサーをはさんだ2枚のガラス板の間に挟しこみ、高圧水銀灯を光源として、照度750ルクスで露光処理する。露光時間露光後、弱アルカリ水で洗浄して未硬化部分を除去し、さらに同光源を用いて後露光3分を行なう。このようにして露光時間と硬化厚みの関係を求め、硬化厚みが0.5mmとなるのに要する露光時間 $\tau$ (秒)で光硬化速度の目安とした。

(以下空白)

更に本発明の上記光増感剤としてのウラシル、チオウラシルまたはそれらの誘導体は0.1～10重量%の範囲で添加混合することが望ましい。更にこれら光硬化性樹脂組成物に公知の重合防止剤を添加することができ、通常組成物全量に対して0.001～20重量%の範囲で使用される。又必要に応じて少量の相溶性向上剤を含有していてもよい。相溶性向上剤としては特に限定はないが、通常アルコール類、界面活性剤などが使用される。

本発明組成物の光重合は、従来の感光性樹脂の場合と同じように、低圧水銀灯、高圧水銀灯、紫外線用蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ、シリコニウムランプ、太陽光などを光源として行なうことができる。

次に実施例により本発明をさらに説明する。

#### 実施例1

フマル酸、アジピン酸、プロピレングリコール及びジエチレングリコールを2:8:25:75のモル比で混合し、酸価が30になるまで常法に従って重合反応させ不飽和ポリエステルを製造した。こ

表 - 1

実験No	光硬化増感剤(重量部) (B成分)	硬化速度(秒) $\tau$
1	無添加	120
2	5-メチルウラシル 2	90
3	5-プロモウラシル 2	87
4	5-チオウラシル 2	65
5	4-メチル-5-プロモウラシル 2	76

#### 実施例2

実施例1で得られた不飽和ポリエステル100重量部にアクリル酸20重量部、エチレングリコールジメタアクリレート10重量部、ステレン3重量部およびベンゾイン- $\alpha$ -プロピルエーテル2重量部を添加し、更に表-2に示す増感剤を添加し、実施例1と同様の方法で硬化速度 $\tau$ (秒)を測定した。

実験 No	光硬化増感剤 (重量部) (5 成分)	硬化速度 (秒)
6	無添加	115
7	4-メチルクラシル 2	38
8	4-メチル-5-チオクラシル 2	65
9	5-プロモクラシル 1.5	75
10	4.5-ジメチルクラシル 1.5	95

静岡県富士市股島 2 番地の 1

旭化成工業株式会社内 中村 庄平

東京都千代田区有楽町 1 丁目 12 番地 1

旭化成工業株式会社内 古山 俊之

静岡県富士市股島 2 番地の 1

旭化成工業株式会社内 芳野 正雄

特許出人 旭化成工業株式会社